

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-55403

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 8/08
8/00

識別記号

M G D
M J A

序内整理番号

8016-4 J
8016-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ基含有共重合体

⑯ 特 願 平2-166085

⑰ 出 願 平2(1990)6月25日

⑱ 発 明 者 栗 棚 安 彦 神奈川県横浜市港北区日吉本町3-24-14

⑲ 発 明 者 増 山 芳 郎 神奈川県川崎市宮前区有馬7-2-2-206

⑳ 発 明 者 森 永 博 東京都中央区八丁堀4丁目8番2号 秀和第二桜橋ビル
日産丸善ポリエチレン株式会社内㉑ 発 明 者 山 本 繁 治 千葉県市原市五井南海岸11-2 日産丸善ポリエチレン株
式会社内㉒ 発 明 者 中 西 三 德 千葉県市原市五井南海岸11-2 日産丸善ポリエチレン株
式会社内㉓ 出 願 人 日産丸善ポリエチレン
株式会社 東京都中央区八丁堀4丁目8番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 尊 経 夫 外1名

明細書

位 : $\left\langle -CH_2 - CH_2 \right\rangle_R$

1. 発明の名称

エポキシ基含有共重合体

(R'は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表わす。)

2. 特許請求の範囲

(1) (A) エチレン単位 : $\left\langle -CH_2 - CH_2 \right\rangle$ 及び

を含む請求項1記載のエチレン共重合体。

(B) 次式 (I)



(式中、Rは炭素原子数4以上の直鎖状アルキレン基を表わし、

Xは $-CH=CH_2$ 基または $-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{CH}}}-CH_2$ 基を表

わす。)

て表わされる単位を含む共重合体であって、

(A) 単位を0.2~2.0モルを含有し、

(B) 単位の基Xの1mol以上が $-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{CH}}}-CH_2$ 基である側鎖の末端にエポキシ基を含有するエチ
レン共重合体。

(2) 共重合体が更に少量の(C)α-オレフィン單

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、側鎖の末端にエポキシ基を含有する新規なエチレン共重合体に関する。

(従来の技術)

エチレン、プロピレン等のオレフィンの単独重合体或いは共重合体は、その優れた物性や成形性により各種分野に利用されている。しかしながら、オレフィン重合体は、分子構造が非極性であるところから、他の材料との親和性に乏しく、接着性や印刷適性などの性質が著しく劣る。また各種、エンジニアリングプラスチックを含む極性構造を持つ樹脂とブレンドする際にしても、混和性が悪いという欠点を持つ。

これらの欠点を補うため、オレフィン重合体

に対し、ラジカル発生剤の存在下に極性基を持つラジカル重合性化合物、例えば無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリル酸、メタリル酸メチル等をグラフト変性する方法、あるいはオレフィンと極性基含有モノマーを共重合する方法等が提案されている。これらの方針で製造される変性重合体は、かさり実用に供されるようになってきている。しかるに近年、一段と樹脂材料に対し、その特性の高度化及び用途の多様化が求められ、それに適用できる各種機能を持つ新しい変性重合体が必要とされるにいたっている。

この分野の変性重合体の一つとして特開昭61-85405号にはローオレフィンと特定の構造の1,4-ジエン類とからなる不飽和共重合体樹脂を変性し、該樹脂中にエポキシ基を導入した変性共重合体を開示している。

しかしながら、この変性共重合体中のエポキシ基はその1,4-ジエン類の構造に基づき、炭素連鎖の内蔵にあるため特に塩基性化合物、例えばアミン化合物やアミン基含有重合体に対し反

応性が悪く、変性樹脂としての性能が劣り、応用範囲が狭いという欠点を有している。

(発明が解決しようとする課題)

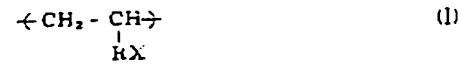
本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、従来の変性ニチレン共重合体に比較して、更に機能性に優れたニチレン共重合体を提供することをその課題とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

(A) エチレン単位： $\leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \rightarrow$ 及び

(B) 次式(I)



(式中、Rは炭素原子数4以上の直鎖状アルキレン基を表わし、Xは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基または $-\text{CH}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{CH}}$ 基を表わす。)

で表わされる単位を含む共重合体であって、(A)単位を0.2~2.0モル%含有し、(B)単位の基Xの1%以上が $-\text{CH}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{CH}}$ 基で

ある側鎖の末端にエポキシ基を含有するニチレン共重合体に関するものである。

更に、本発明はまた

(A) エチレン単位： $\leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \rightarrow$ と

(B) 少量の、好ましくは0.1~5モル%のα-

オレフィン単位： $\leftarrow \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{R}'}}{\text{CH}} \rightarrow$

(R'は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表わす。)及び

(C) 次式(I)



(式中、Rは炭素原子数4以上の直鎖状アルキレン基を表わし、Xは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基または $-\text{CH}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{CH}}$ 基を表わす。)

で表わされる単位を含む共重合体であって、(B)単位を0.2~2.0モル%含有し、

(B)単位の基Xの1%以上が $-\text{CH}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{CH}}$ 基で

ある側鎖の末端にエポキシ基を含有するエチレン共重合体にも属するものである。

上述したように、本発明の共重合体は、重合体鎖の0.2~2.0モル%が $\leftarrow \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{RX}}}{\text{CH}} \rightarrow$ で表わされる(B)単位から構成されているものであり、従つて残りの99.8~80モル%は、実質的に(A)エチレン単位または(C)エチレン単位と(B)α-オレフィン単位とから構成される。

また、本発明の共重合体に於ては(B)単位の基Xの1%以上がエポキシ基 $-\text{CH}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{CH}}$ であり、

従つて、残りは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基であるが、共重合体の合成過程、例えば後述する不飽和共重合体のエポキシ化反応に於て、場合により副生する少量の他の基が混入してもさしつかえはない。

本発明の共重合体の好適な分子量の範囲は、数平均分子量に於て300~500,000特に2,000~20,000である。

また共重合体のメルトイソインデックス値(190℃、荷重216g)は0.001~5.000g/10分である。

本発明の共重合体に於て、 α -オレフィン単位 $\leftarrow\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{R}'}}{\text{CH}_2}\rightarrow$ のアルキル基 R' としては炭素原子数1乃至10の直鎖乃至分岐鎖アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソブロピル基、2-メチルブロピル基、第3ブチル基、2,2-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また(I)単位の炭素原子数4以上の直鎖状アルキレン基としては好ましくはブチレン基、ヘキシレン基、オクタレン基またはデシレン基を挙げることができる。

本発明の共重合体は、

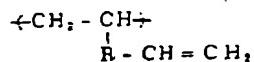
(a) エチレン単位： $\leftarrow\text{CH}_2-\text{CH}_2\rightarrow$ または

(b) ニチレン単位： $\leftarrow\text{CH}_2-\text{CH}_2\rightarrow$ と(c)少量の

α -オレフィン単位： $\leftarrow\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{R}'}}{\text{CH}_2}\rightarrow$

(R' は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表わす。) 及び

(d) 次式(II)



(式中、 R は炭素原子数4以上の直鎖アルキレン基を表わす。)

で表わされる直鎖状 α 、 ω -非共役ジエン単位を0.2~2.0モル含有する不飽和共重合体の側鎖の末端不飽和基の1モル以上をエポキシ化することにより製造することができる。

不飽和共重合体はいわゆる配位触媒を使用するオレフィン重合体の製造と同様の方法と装置を用いて製造することができる。

このようした方法の一例として本出願人の出願に係る特許平2-18478号の方法がある。

この方法に於ては、エチレンまたは少量の α -オレフィンを含むエチレンと炭素原子数8以上の直鎖状の α 、 ω -非共役ジエンを

[1]

[A] ヒドロポリシロキサンとグリニヤール試薬との反応生成物、および

[B] 一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ (R は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$)

の炭化水素基、 X はハロゲン原子、かつ $0 \leq n \leq 4$ である4価のチタン化合物

を必須原料成分として反応して得られたマグネシウムおよびチタン含有触媒成分、および

[2] 有機アルミニウム化合物

からなる触媒の存在下、50℃以上、好ましくは130℃以上の温度で、無溶媒または不活性炭化水素溶媒の存在下、常圧乃至200kPa好ましくは3~30kPaの圧力下で共重合させることにより不飽和共重合体が製造される。

α -オレフィンとしては炭素原子数3乃至12のロ-オレフィン、例えば、ブロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチル-ブテン-1、3-メチル-ベンテン-1、4-メチルベンテン-1、3,3-ジメチル-ブテン-1、4,4-ジメチル-ベンテン-1、3-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルヘキセン-1などを挙げることができ、その量は好ましくは不飽和共重合体にもとづいて0.1~

5モル含有である。また、炭素数が8以上の直鎖状の α 、 ω -非共役ジエンとしては、1,7-オクタジエン、1,9-テカジエン、1,11-ドテカジエン、1,13-テトラデカジエンなどを挙げることができ、その量は不飽和共重合体にもとづいて0.2~2.0モル含有である。

不飽和共重合体の好適な分子量の範囲は数平均分子量に於て300~500,000特に2000~200,000である。また該共重合体のメルトイソティックス値(190℃、荷重2.16g)は0.001~5.000g/10分である。

不飽和共重合体にエポキシ基を導入する方法としては、オレフィン性不飽和結合の酸化による方法が最も一般的であり、具体例としては、

1 過酸化、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化。

2 バナジウム、モリブデン、タンクステン化合物などの触媒の存在下または非存在下に過酸化水素または有機ヒドロ過酸化物による酸化。

3. アルカリ性過酸化水素による酸化。
4. 遷移金属のアセチルアセトナート錯体やボルフィリン錯体の存在下または非存在下での次亜塩素酸ナトリウムによる酸化等が挙げられる。

また他の方法として、分子内にエポキシ基を含有する化合物、例えばクリシジルチオール化合物をオレフィン性不飽和結合に付加する方法も採用することができる。この場合は、式1の単位 $\text{CH}_2 - \underset{\text{RX}}{\text{CH}_2}$ にて基Xが $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基にクリシジル化合物が付加した基を表わすことになる。

ニボキシ化反応は、不飽和共重合体を溶媒に溶解した状態、または溶媒に膨潤させた状態或いは不飽和共重合体を溶融した状態で実施される。

使用される溶媒としては、脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、二硫化炭素等から選択

される。

エポキシ基の導入は、不飽和共重合体中のオレフィン性不飽和結合の1 mol以上好ましくは5 mol以上、特に20 mol以上である。

選択率は必ずしも100%でなくとも、実質的にエポキシ基が導入されれば副反応による生成物が導入されていてもさしつかえない。

(実施例)

参考例1

(1) 反応生成物[A-1]の製造

予め、内部をよく乾燥、窒素置換したガラス反応器にノーブルマグネシウムクロライドのジーサイプロビルエーテル溶液800 mL（市販品：ノーブルマグネシウムクロライドとして1.34 g/L）を採取し、攪拌しながら末端をトリメチルシリル基で封鎖したメチルヒドロボリシリコサン（25℃での粘度が約30センチストークス）80.5 mL（S₁として1.34 g/L）を、室温を保ちながら、1時間で滴下した。滴下後、1時間攪拌を続け褐色透明な反応生成物[A]を得

た。

こうして得られた反応生成物[A]の溶液に、ノーブルタン500 mLを添加、希釈した後、室温で2-エチルヘキサノール[C]1.34 mLを1時間かけて滴下した。

滴下終了後、圧力120-240 mmHgで減圧蒸留を行ない、1 mLを留出させた。ノーブルタンで希釈し、無色透明の反応生成物[A-1]のノーブルタン溶液を得た。マグネシウムの濃度は0.782 mol/Lである。

(2) 触媒成分[1]の調製

あらかじめ、内部を乾燥、窒素置換したカラス反応器にメチルシクロヘキサン77.7 mL、および(1)で得られた反応生成物[A-1]をマグネシウム基準で1.0 mmol採取した。攪拌しながらメチルシクロヘキサンに溶解させたテトラ-ノーブルキシチタン[B]0.5 mmolを室温で添加し、70℃で1時間加熱した。反応終了後、室温に冷却してマグネシウムおよびチタン含有触媒成分[1]を得た。

(3) エチレンと非共役ジエンとの共重合

内部を乾燥、エチレン置換した攪拌機、触媒・共触媒供給用耐圧容器を具備した内容積12 Lのステンレス製オートクレーブにメチルシクロヘキサン560 mL、および1,9-デカジエン（シエル化学製）50 mL（37.5 g）を仕込み、昇温した。80℃に到達した時点で水素を0.1 MPa導入、温度が140℃に到達した時点で、付属の耐圧容器を通じてジエチルアルミニウムクロライド[2]を1.2 mmol、および上記(2)で得た触媒成分[1]をTi換算で0.4 mLそれぞれエチレン圧にて導入した。

150℃に昇温した後、全圧が8 MPa（ゲージ圧）になるように連続的にエチレンを導入しながら1時間重合を行なった。重合終了後、安定剤イルカノンクス1076を含むメタノールで重合を停止させた。

生成した重合体をそのまま分離、乾燥したところ、934 gのポリマーが得られた。このエチレン-非共役ジエン共重合体は(GPC法)IC上

数平均分子量は23000、赤外線吸収スペクトル法(IR法)による末端ビニル基数は1000炭素原子当り9.9個であった。

参考例2

非共役ジエンとして、1,13-テトラデカジエン(シエル化学製)6.0gを使用した以外は参考例1と同一条件でエチレンとの共重合反応を行った。630gのエチレン-非共役デカジエン共重合体が得られ、分析の結果、数平均分子量が35,000で末端ビニル基数は1000炭素原子当り8.5個であった。

実施例1

攪拌機、過流冷却器および窒素導入管を備えた3口フラスコに、減圧を除き脱水乾燥したトルエン50mlを入れた。次いで、参考例1で合成したエチレン-非共役ジエン共重合体0.4g(ビニル基含量4.5mmole当量)、メタクロロ過安息香酸74mg(0.3mmole)を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し、90℃で48時間

(5mmole)を滴下し、5時間攪拌反応した。反応後、実施例1と同様に生成物を処理し、変性共重合体を得た。この変性共重合体をIR法により分析したところ、反応前のビニル基の30.7モル%がエポキシ基に変化していた。

実施例3

原料共重合体として、参考例1と同様にして合成した数平均分子量4,700、ビニル基含量9.5のエチレン-テカジエン共重合体を用いた以外は実施例1と同様にエポキシ化反応を行った。分析の結果、共重合体中のビニル基のエポキシ基への転化率は30.2モル%であった。

実施例4

原料共重合体として、参考例2で合成したエチレン-テトラデカジエン共重合体を用いた以外は実施例1と同様にエポキシ化反応を行った。

IR法により、得られた変性共重合体を分析したところ、ビニル基のエポキシ基への転化率は25.4モル%であった。

(発明の効果)

反応した。反応後、内容物を室温まで冷却した後、メタノール200ml中に投入した。生成した沈殿を分離し、次いで減圧乾燥した。こうして得られた変性共重合体につき、その構造をIR法により分析したところ、1,260cm⁻¹、847cm⁻¹、837cm⁻¹にエポキシ基の等性吸収が現出しており、エポキシ基転化率は反応前のビニル基の28.2モル%に相当した。なお、ビニル基の含有量は1,000炭素原子当り6.6個であった。この共重合体の赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。また、別途、核磁気共鳴スペクトル法(¹³C-NMR法)によりエポキシ基の生成を確認した。

実施例2

実施例1で用いたものと同じエチレン-非共役ジエン共重合体0.4gに対し、モリブデンヘキサカルボニル10mg(0.04mmole)、リン酸水素二ナトリウム15mg(0.1mmole)を加えよく攪拌した。得られた溶液を昇温し90℃にした後、1-ブチルヒドロバーオキシド0.5ml

本発明のエポキシ基含有共重合体は、重合体主鎖から分岐した分岐鎖末端にエポキシ基を持つ。この末端エポキシ基炭素連鎖の内部にあるエポキシ基に比較して他の化合物、例えばアミン化合物やアミン基含有重合体などの塩基性化合物との反応性に優れている。従って、本発明の共重合体はどのエポキシ基に由来する多様な反応性や特性を利用して、各種の接着材料や接着変性材料用途に使用される。また高機能を有する機能性ポリマーへ変性、改質される原料として使用できる。

例えば、本発明の共重合体は、

- ① 鋼、アルミニウム等の金属を含む各種材料との接着力が優れるため接着性樹脂として有用である。
- ② 相溶性非相溶性の樹脂、特にポリオレフィン系樹脂とポリアミドやポリエスチルのごときニボキシ基と反応性のある官能基を持つ樹脂とのペインダーないし相溶化剤として秀れた性質を示す。

- ③ 各種の無機フィラーと化学的結合を形成し、あるいは親和性が良好であるため、無機フィラー含有高分子成物として使用した場合、機械的強度の向上等、物性改善効果をもたらす。
- ④ ホリアミン或いはポリカルボン酸などの交叉結合剤により、交叉結合され、三次元的網状構造を有する機械的物性の優れた基材に変換することができる。また、
- ⑤ エポキシ基の反応性を利用し、感光性、イオン配位性ないし交換性、酸化防止性、生体適合性などの各種官能基を持つ化合物ないしポリマーを導入することにより、感光性高分子、イオン交換高分子、酸化防止剤、医用高分子等に誘導することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1の共重合体の赤外線吸収スペクトルである。

特許出願人 日産丸善ポリエチレン株式会社

代理人 弁理士 審 優 美

(ほか2名)

第1図

